

⑬ Int. Cl.

D 21 C 5/02  
C 12 S 3/08

識別記号

庁内整理番号

8118-4L  
7803-4B

⑭ 公開 平成2年(1990)3月20日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 古紙の脱墨処理法

⑯ 特 願 昭63-203827

⑰ 出 願 昭63(1988)8月18日

⑱ 発 明 者 福 永 信 幸 東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 喜 多 幸 雄 東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社中央研究所内

⑳ 出 願 人 王子製紙株式会社 東京都中央区銀座4丁目7番5号

㉑ 代 理 人 弁理士 中 本 宏 外2名

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

古紙の脱墨処理法

## 2. 特許請求の範囲

1. パルプ濃度1～10%の古紙スラリーに少なくとも1種類のセルラーゼを含む酵素を添加して酵素処理し、次いで脱墨剤処理することを特徴とする古紙の脱墨処理法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、酵素を用いた古紙の脱墨処理法に関するものである。さらに詳しくは、本発明はセルロース分解酵素又はこれとヘミセルロース分解酵素、ペクチン分解酵素、 $\beta$ -グルコシダーゼ等の多糖類分解酵素の併用による処理工程を脱墨処理工程の前に設けることにより、より白色度の高い高品位のパルプを製造する方法に関するものである。

(従来の技術)

従来の古紙の脱墨処理法は、アルカリおよび

界面活性剤を含む脱墨処理によりインキを剥離する工程とフローテーション法、洗浄法、あるいはその折衷法によりインキを除去する工程とから成る。

すなわち、水酸化ナトリウムや炭酸ナトリウム等のアルカリが繊維とインキとの間を膨潤させ結合を弱め、インキの剥離を容易にし、又脱墨剤は、繊維とインキとの間へアルカリの浸透を促し、さらにインキや油分を水中に安定化させて繊維への再沈着を防止する。そして、フローテーション法、洗浄法、あるいはその折衷法により剥離したインキを除去するものである。

しかし、近年、コンピューターを用いた印刷技術の進歩により新聞をはじめ、オフセット印刷が増加してきた。このオフセット印刷に用いるオフセットインキは、凸版インキに比べ含まれる樹脂分が多く、これが空気酸化を受けて重合し、繊維にかたく浸着するため、インキが剥離しにくい。また、インキ粒子は、親油性に乏しいため、気泡への付着が悪くフローテーション

ン法では除去しにくい。

このことは、近年の新開用紙の軽量化に伴う相対的なインキ量の増加とともに脱インキ性が低下し、色上がりが悪くなる原因となっており、そのためよりよい脱墨法が望まれている。

例えば、特開昭59-9299号公報には、界面活性剤及びセルラーゼを含有する脱墨剤が提案されているが、用いられている酵素は、一般に入手し難いアルカリセルラーゼであり、脱墨処理にコストがかかるという欠点を有する。

また、特開昭63-59494号公報には、アルカリ耐性セルラーゼを用いる古紙の脱インキ方法が提案されているが、この方法は脱墨処理と同時にあるいは脱墨処理後に酵素処理を行うため、添加薬品の濃度が高いとセルラーゼを失活させるおそれがある。

さらに、特公昭57-35320号公報(昭502323号)は、紙シートに酵素処理を実施している例で、紙シート製造工程中の仕上げ乾燥前の湿った紙クニブに対し、セルラーゼ酵

素を繊維からさらに剥離することが必要であるが、紙の繊維成分は、セルロース、ヘミセルロース、ペクチン、リグニン等であり実際にはこれらの成分が複雑に結合している。

本発明はこれらの繊維成分のうち、セルロースを分解することができるセルラーゼを古紙パルプに作用させ、パルプ中の各成分間の結合を緩和することにより繊維に付着しているインキの剥離を容易にするものであり、その結果、次の工程の脱墨剤処理がより効果的に行われるようになり白色度の高い脱墨パルプを得ることが可能になる。

本発明における酵素処理は、セルラーゼを単独で用いてもよいが他の多糖類分解酵素と併用してヘミセルロース、ペクチン等を分解することにより効果はさらに向上する。

本発明における酵素処理は酵素が活性を示すpHおよび温度で行なう必要がある。即ち、3.5～7.0の範囲内のpH及び20～70℃の範囲内の温度で酵素処理を行なうのが好ましい。

果複合剤の希薄水溶液を散布することにより、用紙その紙を廃棄する際に水に濡らすことにより紙が容易にかつ速やかに分解されるものであるが、紙の使用中に酵素が失活し易く、また酵素蛋白により紙が腐食され易く、強度劣化を引き起こす等の不都合がある。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、少なくとも1種類以上のセルラーゼを含む酵素類を用いて古紙の酵素処理を行うことにより、従来法では、充分剥離出来なかったインキの剥離を容易にし、白色度の高い脱墨パルプを得ることの出来る古紙の脱墨処理法を提供するものである。

(課題を解決するための手段)

本発明は、パルプ濃度3～10%の古紙スラリーに少なくともセルラーゼを含む酵素類を添加して酵素処理し、次いで脱墨剤処理することを特徴とする古紙の脱墨処理法である。

古紙から白色度の高い脱墨パルプを製造するためには、従来法では、除去できなかったイ

ンキを剥離する必要があるが、紙の繊維成分は、セルロース、ヘミセルロース、ペクチン、リグニン等であり実際にはこれらの成分が複雑に結合している。

酵素類としては、セルラーゼ又はセルラーゼとヘミセルラーゼ、ペクチナーゼ、 $\beta$ -グルコシダーゼ等のセルラーゼ以外の繊維成分を分解しうる多糖類分解酵素を用いればよく、動植物界に広く分布しているものを使用でき、市販の酵素としては、Serva製のセルラーゼTC、協和興業工業株式会社製のドリセルラーゼ、Fluka社製のペクチナーゼ(Pungal origin)、シグマ社製の $\beta$ -グルコシダーゼ等を挙げることができる。

本発明における酵素処理は脱墨剤処理前の工程で行うことが望ましく、その場合、酵素添加量は、絶乾古紙重量当り0.01～1重量%好ましくは0.05～0.5重量%である。酵素添加量が0.01重量%未満では十分な脱墨効果が得られなくなり、一万1重量%を超える量を加えてもよいが脱墨効果のより以上の向上は認められない。

また、酵素を添加する古紙スラリー濃度は、1～10重量%、好ましくは3.5～5重量%で

る。スラリー濃度が3重量%未満では酵素が希釈されてしまうため効果が少ない。一方10重量%を超えると酵素がパルプスラリー全体に拡散しにくくなり、酵素を均一に分散させるのが困難になるので好ましくない。

さらに、酵素処理の時間は0.5～5時間、好ましくは1～4時間である。処理時間が0.5時間未満では酵素の効果が充分発揮されず、一方5時間を超えても、その効果は頭打ちとなる。

本発明において使用される古紙としては、一般にいわれる古紙はすべて用いることができ、新聞、雑誌広告、ちらし等の古紙をあげることができる。これらの古紙を溶解する場合、古紙濃度は3～10%が適当であり、この際酵素処理を行う場合のpHを考慮して中性乃至弱酸性の脱墨剤を絶乾古紙重量%当り0.07～0.2重量%添加して溶解するのもよい。

(実施例)

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

行つた。フローテーション処理後、パルプ濃度が1.5%になるまで濃縮した。

再度パルプ濃度を1%濃度になるように希釈し、TAPPIシートマシンにてパルプシートを作製した。作製したパルプシートを用い、ハンター白色度計により白色度を、色度計により明度を測定した。又、1 $\text{cm}^2$  当りにある0.2 $\mu\text{m}$ 以上の未脱墨繊維の本数(以下、黒ヒゲと称する)を測定した。

その結果を表1に示す。なお、ここで用いた酵素はセルラーゼTC(Gerfa社)、ドリセラゼ(協和発酵株式会社)、ベクテナーゼ(Fluka社)、 $\beta$ -グルコシダーゼ(シグマ社)である。

表1から明らかな如く、脱墨処理にセルラーゼを用いることにより、従来法(酵素処理なし)に比して良質の脱墨パルプが得られており、さらに、セルラーゼと他の多種類分解酵素を併用することにより、より良質の脱墨パルプが得られており、本発明の効果が確認された。

尚、薬品添加量は対絶乾古紙重量当りの%で示す。

#### 実施例及び比較例

新聞古紙を1～2 $\text{cm}^2$ 四方に数断長尺解し、濃度5.5%の古紙スラリーとした。この古紙スラリーのpHは5.5であつた。古紙スラリーに各種酵素を表1に示す添加量で添加し、さらに2分間溶解した。

45 $^{\circ}\text{C}$ で3時間静置した後、水酸化ナトリウム0.5%と古紙再生用脱墨剤として脂肪酸誘導体系のDI-600(花王株式会社製)と陰イオン系のDI-370(花王株式会社製)をそれぞれ0.36%、0.04%添加し、2分間攪拌した。40 $^{\circ}\text{C}$ で30分間放置した後、脱灰してパルプ濃度1.5%に調整し、次いで過酸化水素0.3%、水酸化ナトリウム1.22%、珪酸ナトリウム2.24%を添加し、55 $^{\circ}\text{C}$ で2時間漂白を行つた。

その後、パルプ濃度が1%になるように希釈し、40 $^{\circ}\text{C}$ で10分間フローテーション処理を

表 1

	酵素及び添加量(%)	白色度(%)	明 度	黒ヒゲ (本/1cm <sup>2</sup> )	
実施例1	セルラーゼTC	0.05	44.0	71.5	5.5
2	"	0.1	44.5	71.5	5.9
3	"	0.5	44.2	71.0	5.9
4	ドリセラゼ	0.1	44.2	71.5	5.9
5	セルラーゼTC	0.1			
	ベクテナーゼ	0.1	46.1	72.5	5.9
6	セルラーゼTC	0.1			
	$\beta$ -グルコシダーゼ	0.1	45.0	71.7	4.0
7	ドリセラゼ	0.1			
	ベクテナーゼ	0.1	45.7	72.5	5.5
8	ドリセラゼ	0.1			
	$\beta$ -グルコシダーゼ	0.1	45.0	71.6	3.8
比較例1	ベクテナーゼ	0.1	45.2	70.8	5.4
2	$\beta$ -グルコシダーゼ	0.1	42.8	69.5	5.7
3	酵素処理なし		42.6	69.6	5.7

(発明の効果)

本発明の実施によつて、グが少なく、白色度の高い高品位の脱塩パルプを得ることが可能である。

特許出願人	王子製紙株式会社
代理人	中 本 宏
向	井 上 昭
向	吉 根 桂

162/5B

(12) Laid-open Patent Gazette (A)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>Identification  
symbolInternal reference  
No.

D21C 5/02

8118-4L

C12S 3/08

7803-4B

(43) Laid-open  
4 April 1984Request for examination: Not requested. Number of claims: 1.  
(Totally 4 pages)

(54) Title: Method for deinking treatment of waste paper  
(21) Appl. No. Sho 57-170637  
(22) Appl. date 29 September 1982

(72) Inventor N. Fukunaga  
(72) Inventor Kita  
(71) Applicant Oji Paper Co., Ltd  
(74) Representative Patent attorney Nakamoto, 2 others

## SPECIFICATION

## 1. TITLE OF INVENTION

Method for deinking treatment of waste paper

## 2. SCOPE OF CLAIMS

1. A method for deinking treatment of waste paper, characterized by enzymatically treating by the addition of at least one kind of cellulase to a slurry of waste paper of pulp concentration 3-10 %, and then treating with deinking chemicals.

## 3. DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

## Field of industrial utilization

This invention relates to a method for deinking treatment of waste paper by use of an enzyme. More specifically, it relates to a method for producing pulp of higher brightness and higher quality, by including a step of treating by use of cellulase or by the combined use of this together with a polysaccharide hydrolase such as hemicellulose, pectinase or  $\beta$ -glucosidase.

Translated November 21, 1993/sk

RECEIVED  
FEB 09 1999  
GROUP 1700

## Background art

Known methods for deinking treatment of waste paper consist of a step to release ink by a deinking treatment comprising an alkali and a surfactant, and a step to remove the ink by flotation, rinsing or a combination of these.

Thus, alkalis such as sodium hydroxide and sodium carbonate penetrate between the fibers and the ink and weakens the bond to facilitate the release of ink, and deinking agents facilitate the penetration of alkali between fibers and ink and stabilize ink and oil in the water so as to prevent readsorption to the fibers. Next, the released ink is removed by flotation, rinsing or a combination of these.

However, in recent years, due to the advance of printing techniques by use of computers, offset printing has increased, especially for newspapers. The offset ink used in this offset printing contains more resin than relief printing ink, this polymerizes when exposed to air oxidation and attaches firmly to the fibers, so the ink is difficult to release. Also, the ink particles have poor lipophilicity and do not adhere well to the foam, so they are difficult to remove by flotation.

This, along with the use of newsprint of lighter weight in recent years and the accompanying increased relative weight of ink, has decreased the deinking ability and caused a worse coloring, so an improved deinking method is desirable.

As an example, JP-A 59-9299 proposes a deinking agent comprising a surfactant and a cellulase, but this has disadvantages in that the enzyme used is alkaline cellulase which is generally difficult to obtain and the deinking treatment is costly.

JP-A 63-59494 proposes a method for deinking waste paper by use of an alkali-resistant cellulase; in this method the enzymatic treatment is conducted during or after the deinking treatment, so there is a risk of inactivating the cellulase because of a high concentration of the chemicals added.

JP-A 57-35320 (US 302323) is an example of conducting an enzyme treatment of the paper sheets; by applying a dilute solution of a cellulase complex to the moist paper web before the final drying in the production of paper sheets, the paper becomes easily degradable when soaked in water after use; however, the

enzyme tends to lose its activity during the use of the paper, the paper rots easily because of the enzyme protein, and the paper strength is reduced.

#### Problems to be overcome by the invention

This invention provides a method for deinking treatment of waste paper which makes it possible to release ink which could not be adequately released by previous methods and to obtain a high-grade deinked pulp of high brightness, by use of enzymes comprising at least one kind of cellulase.

#### Means of overcoming the problems

This invention is a method for deinking treatment of waste paper, characterized by enzymatically treating by the addition of at least one kind of cellulase to a slurry of waste paper of pulp concentration 3-10 %, and then treating with deinking chemicals.

In order to produce pulp of high brightness from waste paper, it is necessary to release the ink which could not be removed by previous methods from the fibers; the fiber components of paper are cellulose, hemicellulose, pectin, lignin etc., and these components are bound in a complex.

This invention lets cellulase which degrades cellulose among the fiber components act on a waste paper pulp and facilitates the release of ink attached to the fibers by softening the bonds between the various components in the pulp; as a result, the subsequent step of treating with deinking agents becomes more efficient, and it becomes possible to obtain a deinked pulp of high brightness.

The cellulase can be used alone in the enzyme treatment according to this invention, but the efficiency is further increased by using it together with other polysaccharide hydrolases to hydrolyze hemicellulose, pectin etc.

It is necessary to conduct the enzyme treatment according to this invention at a pH and temperature where the enzyme displays activity. It is therefore preferred to conduct the enzyme treatment in the pH range 3.5-7.0 and the temperature range 20-70°C.

The enzyme can be cellulase or cellulase together with polysaccharide hydrolases which can hydrolyze fiber components other than cellulose, such as hemicellulase, pectinase or  $\beta$ -glucosidase; enzymes widely found in animals, plants and microorganisms can be used.

Examples of commercial enzymes are Cellulase TC from Serva, Driselase from Kyowa Hakko, Pectinase (fungal origin) from Fluka, and  $\beta$ -glucosidase from Sigma.

It is preferred to conduct the enzyme treatment according to this invention before treatment with deinking agents; in this case, the dosage of enzyme is 0.01-1 weight % of dry waste paper, preferably 0.05-0.5 weight %. At an enzyme dosage below 0.01 weight % the deinking effect becomes insufficient; more than 1 weight % can be added, but no additional deinking effect is seen.

The concentration of the waste paper slurry to which the enzyme is added is 3-10 weight %, preferably 3.5-5 weight %. At a slurry concentration below 3 %, the effect is smaller because the enzyme is diluted; if it exceeds 10 weight %, it becomes difficult to spread the enzyme to the entire slurry, and it becomes difficult to disperse the enzyme evenly, so this is not preferred.

The duration of the enzyme treatment is 0.5-5 hours, preferably 1-4 hours. At a duration of less than 0.5 hours the effect of the enzyme is adequate, and even if it exceeds 5 hours, the effect reaches a peak.

In this invention, any kind of waste paper can be used; examples are newspapers, magazines, advertisements and leaflets. a waste paper concentration of 3-10 weight % is suitable; in consideration of the pH during the enzyme treatment, a neutral or slightly acidic deinking agent may be added in an amount of 0.07 - 0.2 weight % of the waste paper dry weight.

#### Working examples

Below, the invention will be described in detail by way of examples; however, the invention shall not be restricted thereby. The amounts of chemicals are given in % of the weight of dry waste paper.



### Working example and comparative example

Old newspapers were shredded into pieces of 1-2 cm and disintegrated to make a 3.5 % waste paper slurry. The pH of this waste paper slurry was 5.5. Various enzymes were added to this waste paper slurry in the amounts shown in Table 1, and disintegration was continued for 2 minutes.

After standing at 45°C for 3 hours, 0.5 % of sodium hydroxide and 0.36 % and 0.04 %, respectively, of fatty acid derivative DI-600 (product of Kao Corp.) and anionic DI-370 (product of Kao Corp.) as deinking agents for recycled paper were added, and stirring was done for 2 minutes. After standing at 40°C for 30 minutes, the pulp was dewatered to 15 % concentration, then 0.3 % hydrogen peroxide, 1.22 % sodium hydroxide, and 2.24 % sodium silicate were added, and bleaching was conducted at 55°C for 2 hours.

Then the pulp was diluted to 1 % concentration, and flotation treatment was conducted at 40°C for 10 minutes. After the flotation, the pulp was concentrated to 13 % concentration.

The pulp was again diluted to 1 %, and a pulp sheet was made in a TAPPI sheet machine. The whiteness of the produced pulp sheet was measured on a Hunter whiteness meter, and the brightness was measured on a colorimeter. Further, the number of un-deinked fibers above 0.2 mm per cm<sup>2</sup> was determined ("black hairs").

The results are shown in Table 1. The enzymes used were Cellulase TC (Serva), Driselase (Kyowa Hakko), Pectinase (Fluka) and  $\beta$ -glucosidase (Sigma).

As seen from Table 1, a deinked pulp of better quality was obtained by the use of cellulase for the deinking treatment than with the previous method (no enzyme treatment), and a deinked pulp of even better quality was obtained by the use of cellulase together with another polysaccharide hydrolase enzyme, so the effect of this invention was confirmed.

Table 1

	Enzyme and dosage (%)		White- ness (%)	Bright- ness	Black hairs (per cm <sup>2</sup> )
Ex. 1	Cellulase TC	0.05	44.0	71.5	3.8
Ex. 2		0.1	44.5	71.3	3.9
Ex. 3		0.5	44.2	71.0	3.9
Ex. 4	Driselase	0.1	44.2	71.5	3.9
Ex. 5	Cellulase TC	0.1	46.1	72.5	3.9
	Pectinase	0.1			
Ex. 6	Cellulase TC	0.1	45.0	71.7	4.0
	$\beta$ -glucosidase	0.1			
Ex. 7	Driselase	0.1	45.7	72.3	3.3
	Pectinase	0.1			
Ex. 8	Driselase	0.1	45.0	71.6	3.8
	$\beta$ -glucosidase	0.1			
Comp. Ex. 1	Pectinase	0.1	43.2	70.8	5.4
Comp. Ex. 2	$\beta$ -glucosidase	0.1	42.8	69.5	5.7
Comp. Ex. 3	No enzyme treatment		42.6	69.6	5.7

### Effect of the invention

By the practice of this invention, it is possible to obtain a high-grade deinked pulp having few black hairs and high whiteness.